

УДК 504.06

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.31558

Результатами дослідження показали високі просторові і часові варіації вмісту нітратів у поверхневих і підземних водах басейну р. Сіверський Донець. Середньозважений вміст нітратів у підземних водах становив 26,7 мг/л, а у воді річок – 6,9 мг/л. Щорічний винос нітратів з водою джерел в річки оцінений у 3 т/км² щорічно

Ключові слова: якість води, класифікація підземних вод, винос нітратів, гідрохімія, Україна

Результаты исследований показали высокие пространственные и временные вариации содержания нитратов в поверхностных и подземных водах бассейна р. Северский Донец. Средневзвешенное содержание нитратов в подземных водах составило 26,7 мг/л, а в воде рек – 6,9 мг/л. Ежегодный вынос нитратов из подземных вод в реки оценен в 3 т/км²

Ключевые слова: качество воды, классификация подземных вод, вынос нитратов, гидрохимия, Украина

ДОСЛІДЖЕННЯ НІТРАТНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ГІДРОСФЕРИ У ТРАНСГРАНИЧНОМУ РАЙОНІ БАСЕЙНУ СІВЕРСЬКОГО ДОНЦЯ

Ю. Ю. Виставна

Кандидат технічних наук, доцент*

Email: vystavna@ukr.net

В. В. Яковлев

Кандидат технічних наук, доцент

Головний гідрогеолог

ТОВ «Лабораторія якості води «ПЛАЯ»

вул. Кірова, 38, м. Харків, Україна, 61001

Email: Yakovlev_val@mail.ru

Д. В. Дядін

Старший викладач*

Email: dmdyadin@gmail.com

Ю. І. Вергелес

Старший викладач*

Email: yuri_vergeles@hotmail.com

А. В. Чистикова*

Email: annchistikova@gmail.com

І. О. Жидких*

Email: iozhidkih@gmail.com

*Кафедра інженерної екології та екологічної безпеки міст

Харківський національний університет міського

господарства ім. О. М. Бекетова

вул. Революції, 12, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Сучасне водокористування у трансграничному (Росія/Україна) басейні Сіверського Донця стикається з проблемою нітратного забруднення поверхневих і підземних вод. В поверхневих водах вміст нітратів досягає 20 мг/л, а для вод неглибоких водоносних горизонтів – багатьох десятків і навіть сотень г/л [1–3]. Оскільки нітрати звичайно є показником загального техногенного забруднення вод, то при дослідженні шляхів їх надходження і трансформації доцільним є вивчення гідрохімічних характеристик об'єктів гідросфери у зв'язку з літологічним складом водовмісних порід і видом землекористування, що допомагає зрозуміти природні закономірності, характер і ступінь техногенного впливу на гідросферу. Для водозбірних басейнів трансграничних територій такі дослідження, окрім того, надають об'єктивний матеріал необхідний для прийняття адекватних заходів санації на рівні державних установ. Тому для трансграничного району Сіверського Донця актуальним є сумісне вивчення гідрохімічних умов і нітратного забруднення річних і ґрунтових вод.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Дослідженням питань знаходження нітратів у водних об'єктах вже багато десятиліть. З 70-х років минулого століття ця проблема виникла і у басейні Сіверського Донця, але присвячені їй дослідження і публікації [3–6] практично не дають ґрунтового аналізу джерел надходження і трансформації нітратів у навколишньому середовищі у масштабі цього великого басейну. Не аналізується зв'язок з геологічною будовою (зокрема з літологічним складом і гідрогеологічними умовами, зокрема наявністю фільтраційного і інших бар'єрів) і характером використання території.

Дослідженнями у середній частині басейну Сіверського Донця виявлена систематична розбіжність між вмістом нітратів у колодязних водах з однієї сторони і свердловинами і природними джерелами з другої на одній і тій же території [6], які не знаходять пояснення. Оскільки близько 20 % населення на Україні споживає колодязні і джерельні води, і проблема нітратного забруднення цих вод є державною. І хоч на її вирішення направлена спеціальна програма розвитку водопостачання [7], проте в ній недостатньо приділяється

уваги інженерним заходам підвищення якості води у найбільш доступних для сільського населення місцях децентралізованого водопостачання – колодязях і природних джерелах. Для ліквідації цієї білої плями науковцями гідрогеологами і екологами зроблені тільки перші кроки [6, 8].

Походження нітратів у поверхневих і підземних водах, що перевищує 3–5 мг/д дослідниками традиційно сприймається як антропогенне, в той же час спеціальними статистичними методами це перевірялося на недостатньо широкій базі даних [8] і маючи на увазі наявність в природі специфічних геохімічних умов [9–11], де нітрати все ж концентруються, не можна обґрунтовано приймати техногенну гіпотезу як доведену.

Нітрати у поверхневих водах повинні ефективно споживатися біотою. В той же час у річках басейну Сіверського Донця зустрічаються значні концентрації азотвміщуючих речовин [5, 9, 12]. У зв'язку з цим постають питання про кількісну оцінку споживання у поверхневих водах і темп виводу нітратів у річкову дренажну систему з підземними водами. Їх кількісна характеристика дозволила б підійти до оволодіння питанням балансу техногенного азоту, складовими якого є не тільки величини штучного надходження і виводу нітратів, а й поглинання біотою і трансформація у інші форми азоту у геологічному середовищі і поверхневих водах [13].

Зважаючи на вищенаведене для вирішення поставлених питань необхідно отримати сучасну базу систематичних даних щодо розчинених речовин і зокрема нітратів у підземних і поверхневих водах української частини басейну р. Сіверський Донець, на якій можливо охарактеризувати існуючий стан і тенденції нітратного забруднення зони активного водообміну.

3. Цілі та задачі дослідження

Ціль даної роботи полягає у проведенні дослідження просторової та часової динаміки нітратів у зв'язку з геохімічними показниками стану водних ресурсів басейну р. Сіверський Донець.

Задачами дослідження стали:

- відбір проб поверхневих та підземних вод у басейні р. Сіверський Донець на території України;
- визначення просторового та почасового розподілу нітратів у природних водах;
- аналіз природних й антропогенних чинників, які впливають на розповсюдження нітратів у басейні р. Сіверський Донець.

4. Методи дослідження нітратів у природних та підземних водах

4. 1. Об'єкт дослідження

Басейн Сіверського Донця (54520 км² на території України) є найбільшим басейном Східної України. Річкова мережа басейну складається з 425 водотоків

з довжиною більше 10 км і 11 річок з довжиною понад 100 км. Басейн Сіверського Донця досліджувався разом з найбільшими суб-басейнами річок Уди, Лопань і Оскол у межах України (рис. 1).



Рис. 1. Розташування місць відбору поверхневих вод (великі круги) і джерел (маленькі кружки). Сірим кольором показані урбанізовані території

Водний басейн Сіверського Донця розташований у зоні лісостепу з її континентальним кліматом. Характерною особливістю річкової мережі в цьому регіоні є виражена асиметрія річкових долин з крутими ерозійними схилами правих берегів річок і пологими лівими берегами, де інтенсивно накопичуються алювіальні піски.

4. 2. Геологічна будова і гідрогеологічні умови

Басейн р. Сіверський Донець відноситься до південно-західних схилів Воронежського кристалічного масиву, Дніпровсько-Донецької западини та Донецького кряжу. Сіверський Донець та його основні притоки (річки – Уди, Лопань і Харків) знаходяться в межах Воронежського кристалічного масиву.

Область дослідження належить до Східно-Європейської докембрійської платформи з архейсько-протерозойським кристалічним фундаментом. Фундамент покритий осадовими утвореннями різної товщини і геологічного віку, які складаються з уламкових відкладів (пісків, пісковиків, глин, алевролітів і аргілітів) і карбонатних порід (вапняку, крейди і мергелю). В районі досліджень геологічна будова до глибини 120 м складається з гранулярних і проникних осадових порід – піски, суглинки і суглинки четвертинного, неогенового і палеогенового віку. Русла річок Сіверського Донця та Оскола у верхів'ях складаються з порід верхньокрейдяних мергелів і крейди (розташування точок відбору проб SD01 і OS01 – рис. 1). Середні течії річок Уди, Лопань і Сіверський Донець знаходяться на консолидованих утвореннях піщаників і алевролітів (місця відбору проб U1-U5, L01-L03 і SD02). Від міста Ізюм Сіверський Донець входить в Донецький складчастий пояс, який виділяється своєю складною геологічною структурою і русла прокладені у крейдових відкладах, пісковиках,

алевролітах і вапняках (місця точок відбору проб OS02, SD03-SD05).

Гідрогеологічно досліджена територія знаходиться в межах Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (165000 км²). Регіональна область живлення підземних вод басейну знаходиться в Воронежському кристалічному масиві на північному сході, в той час як областями розвантаження є річкові долини системи Дніпро і Сіверського Донця.

Однією з особливостей гідрогеологічних умов у басейні Сіверського Донця є наявність тісного гідравлічного зв'язку етажно розташованих водоносних горизонтів – від алювіальних до верхньокрейдових включно. Це призводить до широкої варіації гідрохімічних умов підземних вод, мінералізація яких може варіюватися від 0,5 до 1,9 г/л в суміжних точках в одному і тому ж водоносному горизонті. Іншою особливістю підземних вод цього басейну є широке розповсюдження вод з підвищеним вмістом Fe, що досягає 10 мг/л і Si – до 20–35 мг/л.

4. 3. Відбір та аналіз проб

Порядок відбору проб був обраний таким чином, аби охопити транскордонні (Росія/Україна) частини басейну, міську та сільську місцевість (рис. 1). Проби води були відібрані в 39 створах в серпні-вересні 2013 року і в квітні-травні 2014 року, в періоди з низькою і високою водністю, відповідно. Місця відбору проб були розташовані у верхній і нижній частинах відповідних дренажних областей.

Проби води були проаналізовані по 17 параметрах, в тому числі виконані польові виміри: температури, рН, електропровідності (ЕС), окислювально-відновного потенціалу (Eh). В лабораторних умовах аналізувався вміст гідрокарбонатів (HCO₃⁻), нітратів (NO₃⁻), хлоридів (Cl⁻), сульфатів (SO₄²⁻), натрію і калію (Na⁺+K⁺), кальцію (Ca²⁺), магнію (Mg²⁺) в поверхневих і підземних водах з використанням потенціометричного методу і фотокolorиметрії. Аналітичні помилки були в межах 5–10 %. Важкі метали вимірювалися за допомогою атомно-емісійної спектроскопії відповідно до ISO 1185:2005.

Під час моніторингу підземних вод, автори використовували методику відбору проб на лівому і правому березі річки, щоб описати хімічний склад води в симетрії річкової долини. Під час вибору місця відбору, пріоритет віддавали джерелам, які розташовані неподалік від місць відбору проб поверхневих вод. У більшості випадків, джерела були розташовані далеко від річки. Тому замість них опробувалися колодязі, які використовуються місцевим населенням для питного водопостачання, побутових потреб, зрошення та ін.

4. 4. Обробка даних і розрахунок індексу насичення

Індекси насичення води були розраховані з використанням програмного забезпечення PHREEQC версія 3.0. Стан насичення визначався за індексом насичення (ІН) і був розрахований на основі активності вільних іонів у розчині. Значення ІН на рівні 0, вказують на рівновагу між мінералом і розчином, в той час як позитивні значення ІН показують перенасичення, і негативні значення ІН відображають недонасичення розчину.

Збільшення нітратів було оцінено за допомогою відношення NO₃⁻/Cl⁻, яке характеризує тенденцію надходження нітратів по відношенню до іншого індикатора забруднення (хлориди) [1].

Потоки нітратів від підземних вод до поверхневих були розраховані з використанням наступного рівняння:

$$F_{NO_3} = Q \times C \times g / S, \quad (1)$$

де F_{NO_3} – щорічний потік нітратів, т/км²; Q – середній дебіт води, л/с; C – середня виміряна концентрація нітрату, мг/л; g – кількість секунд в році і S – отримана за оцінками площа водозбору, км².

Поверхня дренажної області була оцінена за допомогою наступного рівняння:

$$S = Q / M, \quad (2)$$

де M – модуль потоку підземних вод, оцінюється за середньою величиною стоку річок 90 % забезпеченості [4, 5]. Майже всі точки були в зоні, для якої $M = 1,25$ л/с км² і тільки SD05R була в зоні, де $M = 0,8$ л/с км².

Стандартні статистичні дані були виконані за допомогою ANOVA (STATISTICA®10). Дані по виміряним концентраціям Ca²⁺, Mg²⁺, Na+K, HCO₃³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ і NO₃⁻ були використані для проєкції на всіх обраних створах на річках і криницях за допомогою аналізу компонентів (PCA).

5. Результати дослідження та обговорення динаміки нітратів у басейні р. Сіверський Донець

5. 1. Склад поверхневих вод

Водневий показник річок водного басейну Сіверського Донця (Сіверський Донець, Оскол, Уди та Лопань) змінювався від 7,81 до 8,67. Електропровідність змінювалася від 900 до 1310 мкСм/см. Температура води у річках коливалася від 8–11 °С у жовтні до 14–22 °С в серпні – вересні. Окислювально-відновний потенціал (Eh) змінювався від 102 до 239 мВ. У міських і приміських частинах басейну (U02–U05) води характеризувалися злегка лужним типом з рН від 8,53 до 8,66 і електропровідністю від 1100 до 1310 мкСм/см. Зростання мінералізації води у річці Уди в міській частині (до 30 %) може бути пов'язане з випаровуванням, як результат регулювання річки греблею і зниження витрати води до 0,01 м³/с. Крім того, електропровідність досягла максимального рівня в річці Уди на ділянках, розташованих нижче міських скидів (U03), вказуючи, що очисні споруди міста Харкова частково відповідають за підвищення мінералізації і рН в міській річці [5].

Аніонний склад води теж суттєво коливався у водному басейні та змінювався від гідрокарбонатного кальцієвого до Na–HCO₃ і навіть до Na–SO₄ типу (рис. 2). Тип Ca–HCO₃ був виявлений в основному в транскордонному районі (L01, L02, U01, OS01 і SD01), де HCO₃ склав 55 % від основних іонів, які представлені в порядку: Ca²⁺ > (Na+K)⁺ > Mg²⁺ і HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ (мг/л). Цей тип води пов'язаний з літологічною характеристикою русел річок, і може бути пояснений взаємодією вода – порода з крейдяними карбонатними породами.

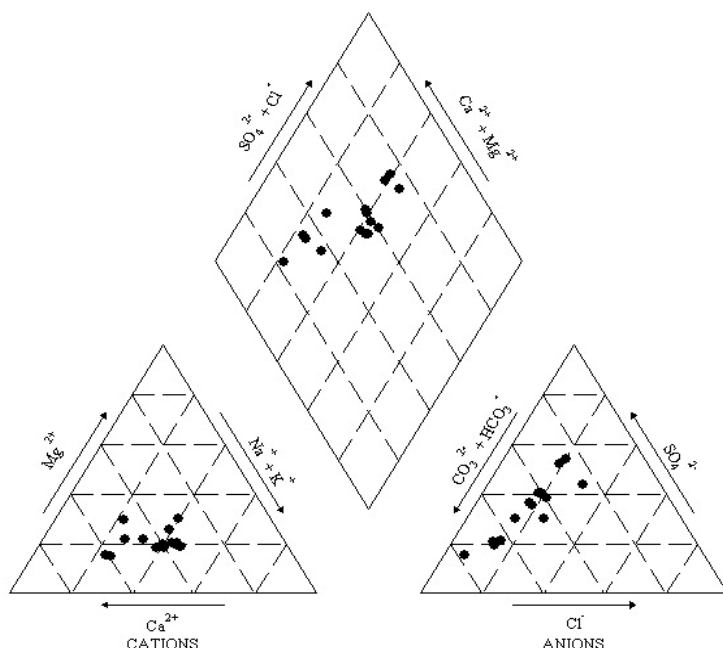


Рис. 2. Гідрохімічні характеристики поверхневих вод

Високий вміст Na^+ спостерігався у межах міських територій та нижче за течією, де на його частку припадає 15 % від основних іонів і 50 % від катіонного складу. Таким чином, в цих частинах басейну, гідрохімічні типи річкової води знаходяться в такому порядку: $(\text{Na}+\text{K})^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ і $\text{HCO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ (мг/л). Збагачення сульфатом (до 38 % від основних іонів) спостерігалось в U02, U03 і SD05, де вода може бути віднесена до $\text{Na}-\text{SO}_4$ типу. У нижній частині водного басейну (SD05), переважання у поверхневих водах Na^+ , Cl^- та SO_4^{2-} може бути результатом впливу як природних, так і техногенних факторів. Звісно, збагачення цих іонів у воді може бути результатом континентального засолення, для якого характерний набір саме цих сольових компонентів. У деяких місцях відбору проб вміст Na^+ , Cl^- та SO_4^{2-} в основному пов'язаний зі скидами міських стічних вод (м. Харків – L03 і U03) і промислових стічних вод у промислових зонах (Лисичанський содовий завод – SD05). Значне переважання сульфатів у водах (концентрація зростає в 3 рази в точках L03 і U03) підтвердило антропогенний вплив на хімічний склад води. Перевищення вмісту сульфатів, хлоридів і натрію свідчить про низьку ефективність міських очисних споруд для видалення цих сполук з побутових і промислових стічних вод і недостатнє розведення стоків природними водами [2, 3, 5–7].

Концентрації розчинених As, Cr, Ni і Cu були, як правило, менші ніж 0,01 мг/л. Тільки розчинені Pb і Zn були знайдені на рівні межі визначення в річці Уди (U03, U04 і U05). Наявність свинцю (до 0,013 мг/л) і Zn (до 0,015 мг/л) передбачає антропогенну складову забруднення річки міськими скидами. Інтенсивний антропогенний тиск на міські води було обґрунтовано в попередніх дослідженнях [1, 5–7], якими показано, що стічні води несуть відповідальність за підвищений вміст важких металів (Cr, Zn, Pb, Ni) і мікрозабрудників (фармацевтика, алкілфеноли та ін.) в річках Лопань і Уди.

5.2. Склад підземних вод

Водневий показник ґрунтових вод загалом коливався у межах від 5,53 до 8,64. Значення електропровідності коливалося від 50 до 1820 мкСм/см. У деяких місцях відбору проб (L01R, L01L, L02L, U03R, U04R і SD03R), значення показника електропровідності були в діапазоні від 1020 до 1820 мкСм/см.

Хімія підземних вод (рис. 3) вказує на мінливість літологічного складу водовмісних порід і потенційний вплив різноманітних антропогенних джерел.

Перша група підземних вод характеризується $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ типом води, що було визначено в 55 % зразків. Тут Ca^{2+} становить понад 60 % від загального обсягу катіонів, а на HCO_3^- припадає понад 50 % від загального обсягу аніонів. Переважання Ca^{2+} може бути пов'язано з взаємодією між підземними водами і гіпсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і кальцитом (CaCO_3) і доломітом ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) в крейдяних карбонатних породах. Переважання HCO_3^- можна також пояснити наявністю карбонатних порід, що підтверджено розрахованими індексами насичення (ІН) ($\text{ІН}=0$ у місцях відбору проб L02R, OS02R, SD02R, SD03R, SD04R і SD05R та $\text{ІН}>0$ у створах SD01R, U01L, U03R, U04R). Молярне відношення $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ було близьке до 2,0, що підтверджує у створах L02R, U01L, U04R і SD02R наявність типу вод, пов'язаного з розчиненням кальциту і доломіту.

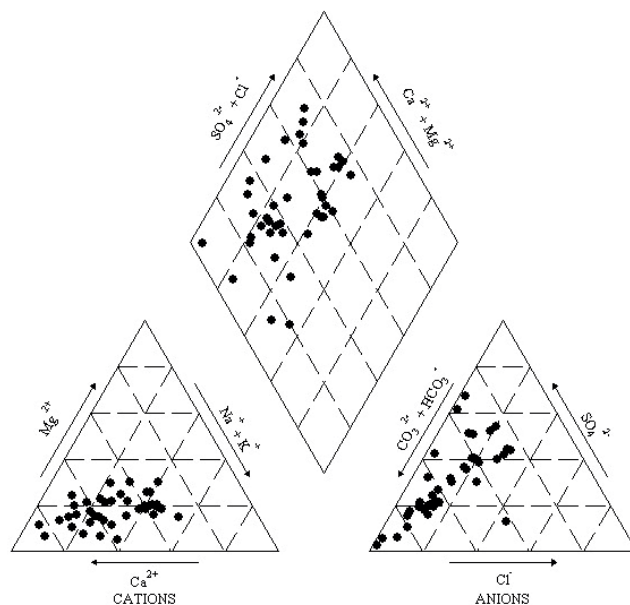


Рис. 3. Гідрохімічні характеристики підземних вод

$\text{Ca}-\text{HCO}_3$ тип води зазвичай зустрічався в джерелах і колодязях на правих берегах річок Оскол і Сіверський Донець, де літологія однорідна, і гідрохімія підземних вод, в основному, залежить від взаємодії води з карбонатними породами. У верхній частині вододілу річки Сіверський Донець (L02, U01 і SD01), $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ тип підземних вод узгоджується з типом річкової води, і також характеризується домінуванням Ca^{2+} і HCO_3^- .

Друга група підземних вод, була кваліфікована як $\text{Ca} - \text{SO}_4$ тип води, який включав 25 % зразків. У цій воді, Ca^{2+} складає більше 60 % від загального обсягу катіонів та SO_4^{2-} складає більше 60 % від аніонів. $\text{Ca} - \text{SO}_4$ тип води в основному виявляється в колодязях на лівому березі річки Уди (U03L і U04L), Оскол (OS02L) і Сіверський Донця (SD01L – SD04L). Тільки в річці Лопань, цей тип води був знайдений на правобережжі (L01R). Мінералізація води цього типу в джерелах (OS02L: 32 мг/л та SD04L: 69 мг/л) і колодязях (U03: 110 мг/л та U04L: 269 мг/л) була нижча порівняно із середньозваженим значенням для ґрунтових вод (680 мг/л). Винятком стала транскордонна частина річок Лопань (L01R) і Сіверський Донець (SD01L), де мінералізація становила 1570 мг/л. Поверхневі і підземні води в цій області можуть зазнавати більш інтенсивного антропогенного навантаження від сільськогосподарської діяльності.

Наявність SO_4^{2-} в ґрунтових водах в нижній частині водного басейну (SD04 – SD05) може бути пов'язане з розчиненням гіпсу та антропогенним впливом, як це спостерігається і для річкової води на цих ділянках Сіверського Донця. Збагачення сульфатами в міській частині району дослідження (U03 і U04) може бути пов'язане із взаємодією забруднених поверхневих вод з ґрунтовими водами, каналізаційними витоками і інфільтрацією стоків у ґрунтові води. Концентрації SO_4^{2-} у верхній частині басейну р. Лопань (L01R) були встановлені на рівні більше 600 мг/л, що в 5 разів вище, ніж середньозважене значення в підземних водах (127 мг/л). Передбачається, що сульфати мають антропогенне походження, можливо, в результаті застосування добрив, що містять ZnSO_4 . У L01R, вміст цинку був 0,087 мг/л, що в два рази вище, ніж виміряне середньозважене значення для підземних вод (0,04 мг/л) [2].

Третя група підземних вод характеризується як $\text{Na} - \text{HCO}_3$ (15 % проб), в результаті чого на Na^+ припадає до 55 % катіонів та HCO_3^- до 75 % аніонів. $\text{Na} - \text{HCO}_3$ тип води був виявлений в різних частинах басейну (L02L, U01R, U05R і SD03L). Природний прояв Na^+ можна пояснити проникненням прісних підземних вод в еоценові глини, де відбувається катіонний обмін Ca^{2+} води на Na^+ породи і утворюється $\text{Na} - \text{HCO}_3$ підземні води (U05L і SD03L). У межах міських територій (L02L), натрій може мати антропогенне походження (поварена сіль у побуті і харчовій промисловості, сольові суміші для доріг, тощо), де співвідношення Na^+/Cl^- наближається до 8.

В одному зразку (L01L) тип ґрунтових вод був ідентифікований як $\text{Na}-\text{SO}_4$, де сульфати досягали 500 мг/л у порівнянні з середнім значенням 127 мг/л (всі проби підземних вод) є суттєвим (скоріш за все не природним) зростанням. Це може бути результатом антропогенних включень, таких як ZnSO_4 і нітратів в добривах, що використовуються на прилеглих полях до місця відбору (проба L01), що також підтверджується підвищенням вмістом Zn (0,098 мг/л) і NO_3^- (40,5 мг/л).

Таким чином, середні і нижні частини водного басейну Сіверського Донця у межах України можна охарактеризувати асиметрією між типами підземних вод на лівому березі (в основному $\text{Ca} - \text{SO}_4$ з низькою мінералізацією) і на правому березі (в основному $\text{Ca} - \text{HCO}_3$ з підвищеною мінералізацією).

Висока концентрація NO_3^- (від 150 до 190 мг/л) була виявлена в деяких частинах річки Сіверський Донець (U03R, SD01L і SD03R) має невизначене походження. Як правило, вміст нітратів у воді неглибоких колодязів був значно вищим (від 1,56 до 190 мг/л; середнє значення 53,8 мг/л), ніж у воді джерел (від 0,5 до 24,3 мг/л; середнє значення 6,7 мг/л). Більшість дрібних колодязів були розташовані в невеликих селах, вони були старими, також був відсутній достатній санітарний контроль та захист від забруднення (інформація була отримана в ході обговорення з місцевим населенням). Нітрати можуть проникнути в неглибокі колодязі разом зі стоками та скидами від худоби, з удобрювальних угідь і септиків. Втрата населенням традицій періодичної чистки дна і стінок колодязів призвела до накопичення органічного осаду на дні і розвитку водоростей на стінках, що сприяє накопиченню нітратів у колодязних водах.

Серед вивчених мікроелементів, тільки Zn був знайдений в обумовленому рівні в 58 % проб підземних вод. Вміст Zn варіюється від 0,01 до 0,33 мг/л. Найбільший вміст Zn було знайдено в воді неглибоких свердловин SD01L (0,17 мг/л) і U04L (0,33 мг/л), можливо, в результаті використання добрив на основі Zn і його накопиченню в ґрунтових водах. У всіх вивчених джерелах, вміст Zn був менший, ніж 0,01 мг/л.

Результати по неглибоким свердловинах виявилися нерепрезентативними через високе накопичення додаткових забруднюючих речовин в результаті слабкого захисту від забруднення і відсутність санітарного контролю.

5. 3. Динаміка нітратів у поверхневих і підземних водах

Вміст нітратів у підземних водах суттєво вищий ніж у поверхневих. Концентрації нітратів в джерелах у рік обстеження коливалася від 0,25 до 75,2 мг/л із середнім значенням 26,7 мг/л, що показує зростання вмісту цього компоненту з 80-х років минулого століття [5]. Дев'ятнадцять відсотків зразків показали концентрації нітратів, що перевищують національний стандарт питної води (ДСТУ 2010), який встановлює таку ж граничну величину як і рекомендації ВООЗ 2008 року (50 мг/л). Коефіцієнт варіації показав високі коливання нітратів (92 %), що свідчить про розмаїття умов їх надходження до підземних вод.

Вміст нітратів менший за 10 мг/л спостерігався в семи джерелах (U02R, U02L, L02R, OS02L, SD03L, SD04L і SD05R). Ряд об'єктів (U02L, U02R, OS02L і SD03L), де були більш відновні умови (Eh, становить менше 100 мВ), мали вміст нітратів від 0,25 до 6,05 мг/л, що значно менше, ніж середні виміряні концентрації (26,7 мг/л). Концентрація нітратів від 10 до 30 мг/л була виявлена в семи джерелах: U01R, U05L, L01R, L02L, OS01R, OS02R і SD02L. Найбільш забруднені джерела зі значенням нітратів вище 30 мг/л були виявлені в точках U01L, U04R, U05R, L01L, SD01L, SD02R і SD03R, які розташовані у зонах впливу сільського господарства.

Відповідно до PCA (рис. 4), кореляція хлоридів, сульфатів і натрію була відносно висока (коефіцієнт кореляції Пірсона, $r \geq 0,9$; $p < 0,05$), але в той же час у нітратів не було ніякої кореляції з будь-яким з цих параметрів ($r \leq 0,1$; $p < 0,05$).

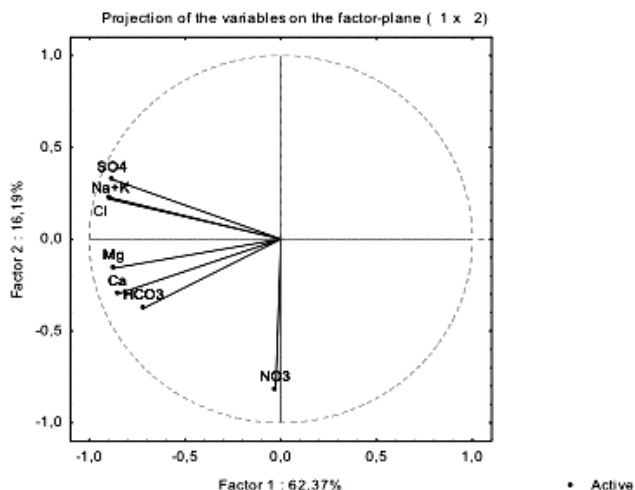


Рис. 4. PCA гідрохімічних показників у поверхневих і підземних водах

Серед усіх вимірних параметрів, нітрати показали середню кореляцію тільки з електропровідністю ($r=0,7$, $p<0,05$).

Під час багатоводного періоду весною, концентрація NO_3^- зростала більш ніж в 10 разів у двох джерелах, розташованих на правому березі річки Сіверський Донець і Оскол (SD02R і OS02R). Рівень нітратів в інших джерелах істотно не змінився.

Концентрації нітратів в поверхневих водах річки Сіверський Донець та його притоках (річок Уди, Лопань і Оскол) варіювалися від 0,25 мг/л до 37,2 мг/л. Середнє значення концентрації нітратів

6,9 мг/л. Збільшення концентрацій NO_3^- спостерігалось в головному водотоку після злиття з р. Уди та з р. Оскол.

У багатоводний період, концентрації нітратів в поверхневих ділянках відбору проб води (тобто L02, OS02, SD01 – SD05, U03 – U05) зменшилися майже вдвічі, за винятком двох точок відбору проб у прикордонній зоні Росії – Україна (L01 і U01) і на вході у місто Харків (U02), де концентрація нітратів збільшилася.

5. 4. Винос нітратів

Середнє значення коефіцієнта $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ у 21 джерелах становить 0,21. В одинадцяти джерелах, співвідношення було меншим, ніж середнє значення. На ділянках L01R, OS01R, SD01L і SD02R розрахунковий коефіцієнт був вищим, ніж 0,5 (табл. 1). Розраховані виноси нітратів з джерел варіювалися від 0,0 до 2,9 т/км² на рік (табл. 1).

Виноси були оцінені як менші за 1 т/км² рік на ділянках U01R, U02R, U05L, L01R, L02R, OS01R, OS02L, OS02R, SD03L, SD04L та SD05R, в інших точках, виноси нітратів перевищували 1 т/км² рік. Серед них, виноси нітратів на ділянках SD01L, SD02R, SD03R і U01L становили більше 2 т/км² рік.

Надходження нітратів було менше 10 т/км²·рік на 70 % точках і більше 10 т/км²·рік на ділянках U01L, U04R, U05R, L01L, SD01L, SD02R і SD03R (табл. 1).

5. 5. Ризики для навколишнього середовища

Екологічна оцінка була виконана відповідно до українських лімітів якості води для рибного господарства, для комунального водокористування і для питних цілей.

Таблиця 1

Класифікація природних джерел відповідно до забрудненням нітратами

Точки відбору	Літологія водовмісних порід	Вид землекористування	Вміст NO_3 , мг/л	NO_3 винос, т/ км ² рік	NO_3/Cl	Забруднення
U01L	піски/мули	Сільське господарство	>30	2,67	0,46	високе
U01R	піски/суглинки	Сільське господарство	10–30	0,61	0,16	помірне
U02R	піски/суглинки	Приміські ділянки	<10	0,02	0,01	низьке
U02L	піски	Приміські ділянки	<10	0,24	0,09	низьке
U04R	піски/суглинки	Сільське господарство/Приміські ділянки	>30	1,25	0,34	високе
U05L	піски	Сільське господарство	10–30	0,03	0,24	помірне
U05R	піски/суглинки	Сільське господарство	>30	–	0,43	високе
L01L	піски/суглинки	Сільське господарство	>30	1,20	0,34	високе
L01R	піски/суглинки	Приміські ділянки	10–30	0,93	0,56	помірне
L02L	піски/суглинки	Приміські	10–30	1,1	0,20	помірне
L02R	піски	Сільське господарство	<10	0,02	0,03	низьке
OS01R	мергель/крейда	Сільське господарство	10–30	0,59	0,54	помірне
OS02L	піски	Ліси	<10	0,05	0,07	низьке
OS02R	піски/суглинки	Сільське господарство	10–30	0,82	0,14	помірне
SD01L	піски/суглинки	Сільське господарство	>30	2,17	0,55	високе
SD02R	пісковики	Ліси/сільське господарство	>30	2,90	0,79	високе
SD03L	піски	Сільське господарство	<10	0,02	0,03	низьке
SD03R	піски/суглинки	Сільське господарство	>30	2,09	0,11	високе
SD04L	піски	Ліси	<10	0,15	0,21	низьке
SD05R	піски/суглинки	Сільське господарство	<10	0,01	0,00	низьке

У поверхневих водах, концентрації деяких елементів були виявлені на рівнях вище рекомендованих українськими нормативами. У 90 % проб води, сульфати перевищили стандарт (100 мг/л), рекомендований для рибогосподарської категорії водокористування. Сума Na+K була вищою, ніж гранична норма, рекомендована для риболовлі (120 мг/л) в 35 % проб. У декількох річкових ділянках, розташованих нижче Харкова і Луганська, мінералізація була більш 1000 мг/л. У міських районах, значення pH перевищує 8,5, що більше допустимого значення. Концентрація свинцю перевищує ліміт (0,01 мг/л), рекомендований для рибного господарства на ділянці, розташованій в місті Харків. Перевищення по Zn було також виявлено в точках відбору на міських територіях.

6. Висновки

Природні і антропогенні фактори впливають на склад поверхневих і ґрунтових вод у водному трансграничному (Росія/Україна) басейні річки Сіверський Донець. Першим фактором є взаємозв'язок поверхневих і підземних вод з геологічними утвореннями, в основному з карбонатними породами і суглинками, які пояснюють перевагу Ca^{2+} серед катіонів та HCO_3^{+} і SO_4^{2-} серед аніонів. Серед інших природних факторів – низькі мінералізація і жорсткість підземних вод, які формуються у алювіальних горизонтах лівобережних річкових терас. По-друге, суттєвим фактором є випаровування, яке відповідає за підвищення мінералізації поверхневих і підземних вод, особливо у межах

міських ділянок. Випаровування зі штучно підіогрених ділянок може бути причиною високої мінералізації підземних вод в місті Харкові. Третім фактором є антропогенні точкові і розосереджені скиди, які призводять до змін у складі поверхневих і підземних вод. Забруднення нітратами було виявлено в ґрунтових водах навколо невеликих населених пунктів, де населення використовує ці забруднені води для господарських, побутових потреб і навіть питного водопостачання. Серед мікроелементів (Cr, As, Ni, Cu, Zn і Pb), тільки цинк і свинець були знайдені в підвищених (до 1,2–1,5 разів відносно діючих норм питної води) концентраціях в річці Уди у межах міста Харкова.

Висока мінливість вмісту нітратів у ґрунтових водах і ріках басейну Сіверського Донця дозволяє припускати, що антропогенний вплив є основним фактором, що впливає на міграцію і накопичення їх в басейні. Встановлено, що у цілому рівень забруднення нітратами води джерел на період проведених досліджень є суттєво вищим, ніж у 80-х роках минулого століття і майже в 1/5 відібраних проб він був вищим за межу рекомендовану ВООЗ та національним стандартом питної води України. Розрахунок виносу нітратів показав значний внесок підземних вод у забруднення поверхневих вод і в потенційне порушення балансу поживних речовин у водних системах.

У подальших дослідженнях автори планують проводити більш детальний моніторинг нітратів з метою вивчення гідрологічного циклу, взаємодії поверхневих і підземних вод, і для встановлення антропогенних і природних джерел забруднення води в річках басейну Сіверського Донця.

Література

1. Шнюков, Е. Ф. Экологическая геология Украины: Справ. пособие [Текст] / Е. Ф. Шнюков, В. М. Шестопалов, Е. А. Яковлев. – К.: Наукова думка, 1993. – 407 с.
2. Примушко, С. І. Стан підземних вод України, щорічник [Текст] / С. І. Примушко, Т. Д. Білошапська, В. Ф. Величко. – Київ: Державна служба геології та надр України, Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України», 2011. – 120 с.
3. Шестопалова, В. М. Водообмін в гідрогеологічних структурах України. Водообмін в порушених умовах [Текст] / В. М. Шестопалов. – Київ: Наукова думка, 1991. – 203 с.
4. Васенко, О. Г. Сіверський Донець. Водний та екологічний атлас [Текст] / О. Г. Васенко, А. В. Гриценко, Г. О. Карабаш, П. П. Станкевич та ін. – Х.: Райдер, 2006. – 188 с.
5. Васенко, О. Г. Комплексні експедиційні дослідження екологічного стану водних об'єктів басейну р. Уди [Текст] / О. Г. Васенко. – Х.: Райдер, 2006. – 174 с.
6. Яковлев, В. В. Стан ґрунтових вод на прикладі Харківської області та заходи щодо поліпшення питних якостей колодязних вод [Текст] / В. В. Яковлев // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Вип. 31, № 882. – С. 216–222.
7. Загальнодержавна програма «Питна вода України» на 2006 – 2020 роки [Текст] / Затверджена Законом України від 3 березня 2005 року № 2455-IV.
8. Дмитренко, Т. В. Повышение экологической безопасности использования родниковых вод на примере Харьковского региона [Текст]: дис.... канд. техн. наук.: 21.06.01 / Т. В. Дмитренко. – Х., 2005. – 157 с.
9. Iqbal, M. Z. Nitrate flux from aquifer storage in excess of baseflow contribution during a rain event [Text] / M. Z. Iqbal // Water Research. – 2002. – Vol. 36. – P. 788–792. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00246-9
10. Jahangir, M. M. R. Linking hydrogeochemistry to nitrate abundance in groundwater in agricultural settings in Ireland [Text] / M. M. R. Jahangir, P. Johnston, M. J. Khalil, K. G. Richards // Journal of Hydrology. – 2012. – Vol. 448-449. – P. 212–222. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.04.054
11. Vystavna, Y. Monitoring and flux determination of trace metals in rivers of the Seversky Donets basin (Ukraine) using DGT passive samplers [Text] / Y. Vystavna, F. Huneau, M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer, Y. Vergeles, F. Stolberg // Environmental Earth Sciences. – 2012. – Vol. 65. – P. 1715–1725. doi: 10.1007/s12665-011-1151-4

12. Vystavna, Y. Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters [Text] / Y. Vystavna, P. Le Coustumer, F. Huneau // Environmental Monitoring and Assessment. – 2013. – Vol. 185, Issue 4. – P. 3581–3601. doi: 10.1007/s10661-012-2811-x
13. Katz, B. G. Timescales for nitrate contamination of spring water northern Florida use [Text] / B. G. Katz, J. L. Bohlke, H. D. Hornsby // Chemical Geology. – 2001. – Vol. 179, Issue 14. – P. 167–186. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00321-7
14. Katz, B. G. Use of chemical and isotopic tracers to access nitrate contamination and groundwater age, Woodville karst Plain, USA [Text] / B. G. Katz, A. R. Chelette, T. R. Pratt // Journal of Hydrology. – 2004. – Vol. 289, Issue 1-4. – P. 36–61. doi: 10.1016/j.jhydrol.2003.11.001

У статті показано необхідність контролю рослинних олій, упакованих в ПЕТ-пляшки, на вміст фталатів та особливості визначення фталатів в рослинних оліях. Наведено відомості щодо міграції фталатів з пакувального матеріалу у рослинні олії. Розроблено та впроваджено процедуру очищення забруднених зразків з використанням неорганічного адсорбенту флорисилу. Підтверджено необхідність моніторингу вмісту фталатів в рослинних оліях

Ключові слова: поліетилентерфталат, міграція, фталати, безпека харчових продуктів, рослинні олії, методика визначення

В статті показана необхідність контролю растительных масел, упакованных в ПЭТ-бутылки, на содержание фталатов и особенности определения фталатов в растительных маслах. Приведены сведения относительно миграции фталатов с упаковочного материала в растительные масла. Разработана и внедрена процедура очистки загрязнённых проб с использованием неорганического адсорбента флорисила. Подтверждена необходимость мониторинга содержания фталатов в растительных маслах

Ключевые слова: полиэтилен-терфталат, миграция, фталаты, безопасность пищевых продуктов, растительные масла, методика определения

УДК 665.37:542/543

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.31662

БЕЗПЕЧНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВОЇ (ПЕТ) УПАКОВКИ У ВИРОБНИЦТВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

І. В. Левчук

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
начальник науково-методичної лабораторії
Науково-методична лабораторія хроматографічних досліджень*
E-mail: iryna.levchuk.v@gmail.com

В. А. Кіщенко

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
начальник науково-дослідного центру
Науково-дослідний центр випробувань продукції*
E-mail: kishchenko.vl@gmail.com

М. І. Осе́йко

Доктор технічних наук, професор
Кафедра технології жирів та парфумерно-косметичних продуктів
Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01033
E-mail: nikios@ukr.net

В. К. Тимченко

Кандидат технічних наук, професор*

К. В. Куниця

Викладач-стажист**

E-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru

*ДП «Укрметртестстандарт»

вул. Метрологічна, 4, м. Київ, Україна, 03143

**Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

В даний час проблема безпеки полімерних, зокрема, поліетилентерфталатових (ПЕТ) пакувальних матеріалів, стала найбільш актуальною у зв'язку зі вступом України до Світової організації торгівлі (СТО) та сертифікацією систем безпеки

ISO 22000: 2005 [1] на підприємствах олійно-жирової галузі.

Застосування поліетилентерфталатових упаковок значно знижує втрати, збільшує терміни придатності, підвищує якість харчових продуктів (захист від бактеріального та механічного забруднення завдяки герметичній упаковці). Джерелом викидів